

(様式第4号)

リチウムイオン二次電池正極材料の酸素の XAFS 測定

XAFS study of oxygen in cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries

工藤喜弘、上村重明、森田耕詩、細谷洋介

Yoshihiro Kudo, Shigeaki Uemura, Koji Morita, and Yosuke Hosoya

ソニー(株)

Sony Corporation

1. 概要

リチウムイオン二次電池の正極材料 LiCoO_2 の未充電状態と充電状態の酸素 K 端 X 線吸収スペクトルを測定した結果、充電による電子状態の変化を反映して、酸素 1s 軌道から酸素 2p と Co3d の混成空軌道への遷移に起因するプリエッジピークの強度は大幅に減少するとともに、その低エネルギー側に強度増大が認められた。

We measured x-ray absorption spectra at the O-K edge of initial and electrochemically delithiated LiCoO_2 used as cathode materials for lithium ion rechargeable batteries. The intensity of the main pre-edge peak due to the transition of the electron from the O 1s orbital to unoccupied hybridized states of O 2p and Co 3d orbitals decreased and the intensity in the energy region lower than the pre-edge peak increased with the delithiation.

2. 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は充放電における正極と負極間でのリチウムイオンの移動により機能が発揮される。正極活物質に用いられている LiCoO_2 や LiMn_2O_4 などについて、Li組成比に応じた遷移金属や酸素の電子状態のX線吸収分光法(XAFS法)による分析が多くの研究者によってなされている¹⁻³⁾。しかし、実際に電気化学的に充放電した正極を評価した例は限られている。

リチウムイオン二次電池の特性を制御する上で、正極活物質の酸化還元状態を把握することは重要である。我々は以前に立命館大SRセンターにて、電気化学的に充電した LiCoO_2 の酸素K端でのX線吸収スペクトル(XAFSスペクトル)を測定して、酸素の電子状態の変化を反映すると考えられる振舞いを把握した⁴⁾。

最近、Saga Light Sourceにて酸素K端でのXAFSスペクトルの測定が可能となったことから、同正極活物質の酸素の電子状態評価に有効であることを確認することを目的として、トリアルユースでの実験を行った。

3. 実験内容：

酸素K端のXAFSスペクトルの測定はBL12に

て、試料電流モードでの全電子収量法にて行った。

LiCoO_2 活物質、導電性カーボン、及びバインダー(PVDF)を重量比90：7：3での混合したものをアルミメッシュ箔にプレス成型して、正極を作製した。この正極と対極Li金属を、セパレータをはさんで組み込んで、 LiPF_6 を含むエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(EC/DMC)系の電解液で満たしたコインセルを作製した。このコインセルを第一サイクルで充電して、Liをモル比で0.6程度引き抜いたものを充電状態の試料とした。未充電(初期状態)の試料は、コインセルに組みこむ前の状態のものとした。コインセルから取り出された正極は、洗浄・乾燥後、乾燥空気中にてアルミラミネートフィルムで封止され、測定までの表面状態の変質が抑制された。

4. 結果、および、考察：

得られた LiCoO_2 の酸素 K 端における XAFS スペクトルを Fig. 1 に示す。電子収量強度を入射 X 線強度で割って、プリエッジ領域のバックグラウンドを差し引いて、ポストエッジ領域(600 eV 付近)の強度が 1 になるように規格化されている。

未充電状態(initial)では、530.5 eV 付近に明瞭なプリエッジピークが認められる。これまでの報告^{1,2,4)}によれば、530 eV 付近のピークは O 1s から Co 3d と O 2p の混成軌道への遷移を反映している。また、535 ~ 545 eV 辺りの幅広いピークは O 1s から Co 4sp と O 2p の混成軌道への遷移に起因する。

充電状態(charged state)のスペクトルでは、プリエッジピーク強度の大幅な低下が生じた。この強度低下は、Co と酸素との共有結合性の低下に起因する。それと同時に、プリエッジピークの低エネルギー側の裾の領域(529 eV 付近)で微かに強度が増大した。

未充電状態と充電状態で今回得られたスペクトルは、以前測定されたスペクトル⁴⁾と定性的に一致したことから、本実験はリチウムイオン二次電池正極活物質の酸素の電子状態評価に有効であるものと推察される。

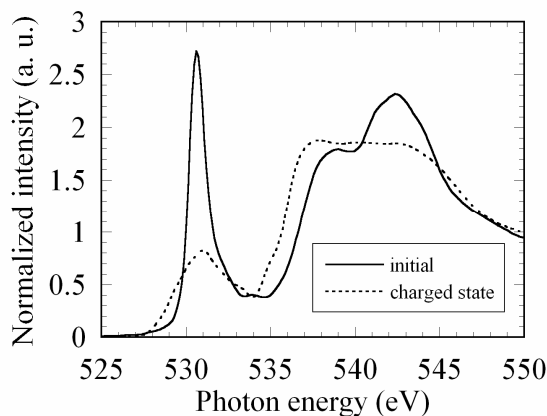


Fig. 1. X-ray absorption spectra of LiCoO₂ at the initial and the 1st charged states measured at the O K-edge by the total electron yield method in the sample-current mode.

5 . 今後の課題 :

実際には、以前測定されたスペクトルと、わずかに強度や形状に違いが見られることから、それが測定モードによるものなのか、試料自体に起因するものなのかを見極める必要があると考えている。

6 . 論文発表状況・特許状況

現時点で特になし。

7 . 参考文献

- 1) L. A. Montoro, M. Abbate, and J. M. Rosolen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **3** (2000) 410.
- 2) W.-S. Yoon, K.-B. Kim, M.-G. Kim, M.-K. Lee,

H.-J. Shin, J.-M. Lee, J.-S. Lee, and C.-H. Yo, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2526.

3) W.-S. Yoon, K.-Y. Chung, K.-H. Oh, and K.-B. Kim, *J. Power Sources* **119-121** (2003) 706.

4) 工藤喜弘、森田耕詩、細谷洋介：『文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト立命館大学 SR センター 平成 16 年度研究成果報告書』 p.17.

8 . キーワード

・リチウムイオン二次電池

リチウム含有金属酸化物(LiCoO₂ など)を正極、グラファイトを負極とし、電解質溶液を介してリチウムイオンが移動する電気化学的な反応で機能する電池。リチウムイオンは充電で正極から負極へ、放電でその逆に移動する。リチウムの移動に伴って、正極と負極の活物質は酸化または還元されて、全体の電気的中性が保たれる。